



<研究>CO-CO₂混合瓦斯と熔鐵中の珪素と炭素の關係

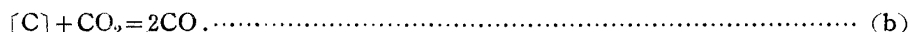
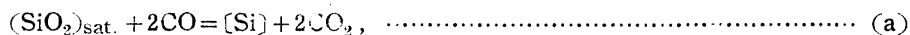
著者	的場 幸雄, 三本木 貢治, 森田 重明
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	6
号	2
ページ	113-124
発行年	1951-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32035

CO-CO₂ 混合瓦斯と熔鐵中の珪素と炭素の關係

的 場 幸 雄* 三 本 木 貢 治** 森 田 重 明***

Relations Among Silicium and Carbon in Molten Iron and CO-CO₂ Mixed Gas.
By Sachio MATOBA, Koji SANBONGI and Shigeaki MORITA

The authors measured the equilibrium of the following reactions:



Iron samples, whose silicium and carbon contents had been regulated by pig iron and Fe-Si additions, were melted in the silica crucible at the range from 1,500° to 1,600°C in the atmosphere of CO-CO₂ mixed gas of 0.3% to 1% CO₂. From the experimental results, the following conclusions were obtained:

(1) Silicium and carbon contents in molten iron were increased with the decrease of CO₂ content in the atmosphere, and the increasing rate of silicium was greater than that of carbon as the temperature increased.

(2) Up to 4% Si and 0.9% C, molten iron was considered as an ideal solution.

(3) In the range of the experiments, the following equations were obtained as temperature functions of log *K* for the above equation (a) and (b) respectively;

$$\log K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}} = \log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} [\text{Si}] \% = -\frac{55,860}{T} + 9.63$$

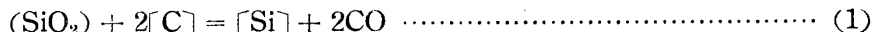
$$\log K_{\text{C}} = \log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \frac{1}{[\text{C}] \%} = -\frac{5,246}{T} + 5.36$$

Combining these results and data of the activity of SiO₂ in Al₂O₃-CaO-SiO₂ ternary slag, which were reported by Chang and Derge, some considerations were performed on the equilibrium of silicium between molten iron and molten slag. (Received Nov. 22, 1950)

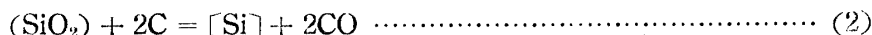
1. 緒 言

製鉄作業及び鑄造作業に於いて熔鐵中の Si, C の含有量の調節は最も重要な問題でこれに關する基礎的研究も極めて必要とされるところである。固體 C で飽和している熔銑組成に於ける Si と C の關係については Royster,¹⁾ Michel,²⁾ Vasilev,³⁾ 向山,⁴⁾ Darken,⁵⁾ 小出, 大谷⁶⁾ 氏等に依り實驗室的・研究的・理論的考察, 實際操業よりの考察が行はれ, 特に向山博士⁴⁾ は詳細にこの關係を研究し電氣製銑過程にこの結果を適用している。

従來熔鐵中の Si, C, 鑄滓中の SiO₂ 及び瓦斯相間の反應式として次式が考えられている。



柴田, 田尻兩氏⁷⁾ は本反應の特殊な場合に就いて平衡關係を實驗室的に測定し平衡恒數の溫度函數を算出した。熔鐵が固體 C で飽和している場合は (1) 式は次の如く表はされる。



従來高爐の湯溜或は開放式電氣爐爐底等に於いて鑄滓中の SiO₂, 熔鐵中の Si, C の間には (2)

選鑄製鍊研究所報告 第 75 號

* 東北大學教授 金屬工學科 選鑄製鍊研究所兼勤 工學博士

** 東北大學教授 選鑄製鍊研究所勤務 工學博士

*** 東北大學金屬工學科勤務 工學士

1) Royster, P. H.: Mining Met. 16 (1919), 3199.

2) Michel, A.: Stahl u. Eisen 47 (1927), 696.

3) Vasilev, V. E.: C. A. 26 (1932), 3212.

4) 向山幹夫: 鐵鋼, 18 (1932), 1062.

5) Darken, L. S.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech. pub. No. 1163 (1940).

6) 小出登雄吉, 大谷正康: 選鑄, 4 (1948), 13.

7) 柴田善一, 田尻惟一: 金屬誌, 6 (1941), 41.

式により平衡が成立していると考えられており、実験室的にも純 CO 瓦斯の雰囲気中にて (2) 式の平衡関係を求めている。

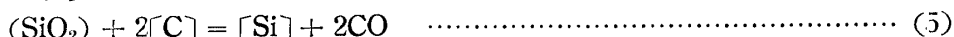
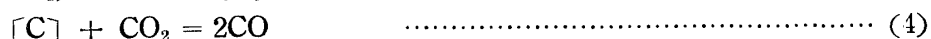
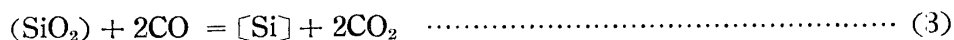
併し高爐に於ても操業の如何に依つては 10% Si 程度の珪素鐵の製造が可能であり開放式電氣爐に於いて高珪素鐵の製造が行はれているが、若し出銑溫度に於いて從來報告されているような平衡値があるとすればかかる高 Si の鐵合金迄 Si が還元されることはあり得ない筈である。

小出、大谷兩氏⁶⁾は CO 1 氣壓に就いて黒鉛坩堝を用ひ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元鑛滓下で銑鐵を熔解し $1,550^\circ\text{C}$ に於ける保持時間と熔銑の Si 濃度の變化の關係を測定した結果 4.72% Si の銑鐵を用ひても時間と共にこの實驗條件で Si が還元されていることを認めている。4.72% Si は從來この溫度に於いての平衡値と考えられている値よりも大きく若し (2) 式に従つて平衡が存在するとすれば更に Si の増加することは考えられない。

又相律的に考察するに鑛滓が $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元系鑛滓とすれば本系の平衡狀態で考慮すべき濃度は SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe , Si , C , CO の 7 で平衡式は 1 であるから獨立成分數は 6 である。この場合熔鐵、鑛滓、固體 C、瓦斯の 4 相が共存する故自由度は 4 となる。即ち溫度壓力を一定とすれば瓦斯相は純 CO で一定であるから鑛滓の Al_2O_3 を一定とすれば平衡が決定されることとなり CaO/SiO_2 の如何に拘らず熔鐵の Si 及び C は一定となる筈であるが之は明かに從來の經驗的事實と相容れない。

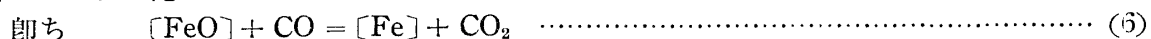
以上の實際操業の事實、實驗結果及び相律的考察より製銑爐に於いて熔銑、鑛滓及び CO 瓦斯相間には平衡關係はなく甚だ緩慢ながら鑛滓の SiO_2 が還元されつつある過程にあると考える方が妥當のように思はれ、純 CO 瓦斯の下で (1) 及び (2) の反應式は平衡式とは考え難い。

今固體 C が存在し CO がある以上本系に於いては Boudouard の平衡が成立し假令微少なりとも CO_2 の存在を考えるのが妥當のように思はれる。又 Schenck 及び Laymann,⁸⁾ Meyer,⁹⁾ Wüst¹⁰⁾ 等は SiO_2 が固體狀態で CO により還元されることを認めており、熔鐵の存在する溫度範圍で鑛滓中の SiO_2 が CO により微量ながら還元されるに相違ない。このように CO による還元があるとすれば瓦斯相は CO 及び CO_2 の混合瓦斯より成り本系の各相間には次の三つの平衡式が考えられる。

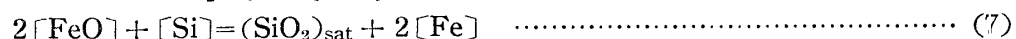


(5) 式は (3), (4) 式から誘導出来る故獨立した平衡式としては (3), (4) 式を考えれば充分である。

著者の一人及び佐藤氏¹¹⁾は CO_2 を考慮に入れた本系の平衡關係に就いて理論的考察を行ひ鑛滓が SiO_2 で飽和している場合に就いて (3) 式の平衡恒數を次の如く算出した。

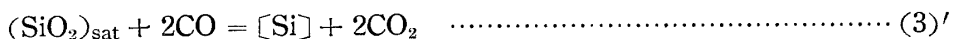


$$\log K = \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \cdot \frac{1}{[\text{FeO}] \%} = \frac{7,450}{T} - 4.66 \quad (\text{Matoba}) \quad \dots\dots\dots (a)$$



$$\log K_{\text{Si}}^{\text{S}} = \log [\text{Si}] \% [\text{FeO}]^2 \% = -\frac{38,146.7}{T} + 17.5101 \quad (\text{Sibata, Tajiri}) \quad \dots\dots\dots (b)$$

(a), (b) 兩式を組合せて



$$\log K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}} = \log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} \cdot \frac{[\text{Si}] \%}{1} = -\frac{23,246.7}{T} + 8.1901 \quad \dots\dots\dots (c)$$

8) Schenck, R. and H. Laymann: Z. anorg. allgem. Chem. 184 (1929), 1.

9) Meyer, H. H.: Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, 9 (1927), 274.

10) Wüst, F.: Stahl u. Eisen 48 (1928), 1275.

11) 的場幸雄, 佐藤良吉: 學振 54 小委員會講演 (近く「鐵と鋼」に掲載の予定)。

(c) 式と (4) 式に對して著者の一人¹²⁾ が測定した次式 (d) 式を同時に取扱ひ、



$$\log K_C = \log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} [C]\%} = -\frac{8,800}{T} + 7.40 \dots\dots\dots (d)$$

熔鐵中の Si, C が高濃度迄理想溶液の性質を保持するものと假定し熔鐵中の Si 及び C, 瓦斯相の CO, CO₂ の關係に就いて考察を行つてゐる。併し未だ本系の平衡關係の實測は行はれてゐない。本報告では本系の平衡關係を實驗室的に測定した結果について述べる。

2. 實驗裝置

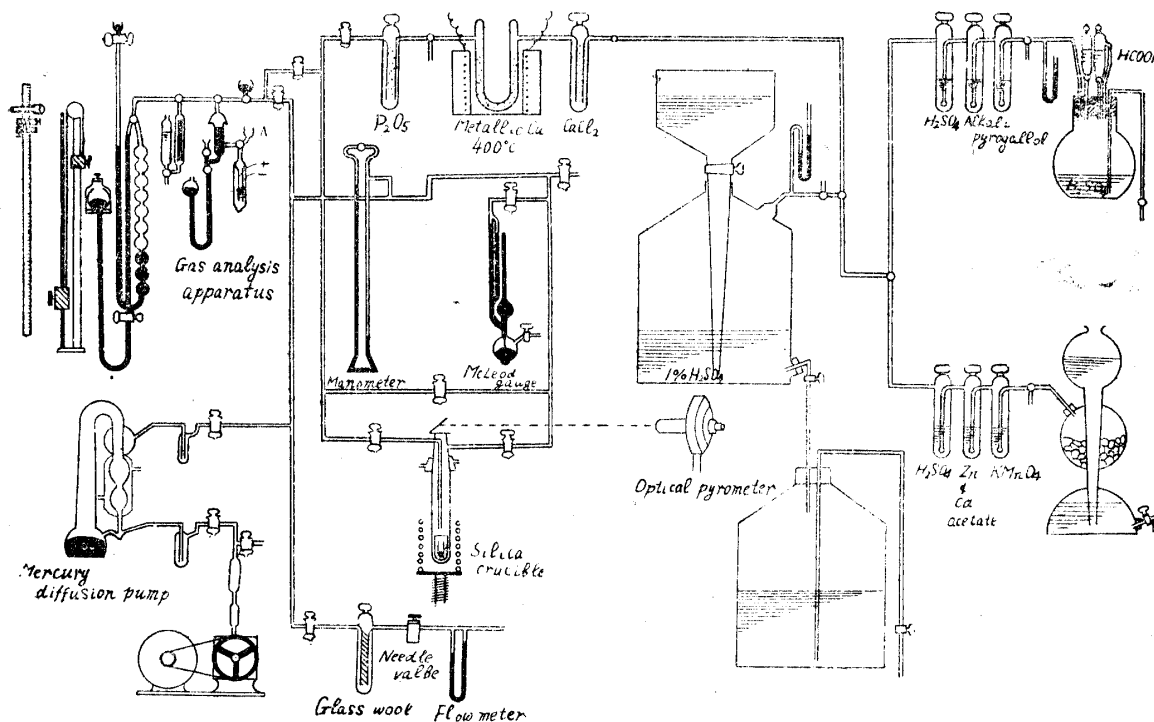


Fig. 1 Experimental Apparatus.

(A) 裝置 (Fig 1 参照)

(i) 瓦斯發生及び洗滌裝置

CO 瓦斯は蟻酸と硫酸を使用して發生させアルカリピロガロール溶液、濃硫酸で洗滌し、CO₂ 瓦斯はキップの裝置にて大理石と鹽酸を使用して發生させ KMnO₄ 溶液、醋酸亞鉛-醋酸カドミウム混合溶液、濃硫酸で洗滌し、共に瓦斯溜に導く。瓦斯溜には水温の變化による水中への瓦斯の溶解度の變化を抑える爲 1% 硫酸水を充填水として用い表面は流動パラフィンで覆つた。瓦斯溜の混合瓦斯は CaCl₂, 400°C に加熱した金屬銅、P₂O₅ を順次連結した洗滌系を通して反應管に導く。

(ii) 眞空裝置

油回轉ポンプ、ラングミュア水銀擴散ポンプを用いマクレオド眞空計で眞空度を測り 10⁻⁴ mmHg 程度になれば速かに瓦斯置換を行つた。

(iii) 瓦斯流量及び瓦斯壓測定裝置

瓦斯流量はニードルバルブ及びオリフィス H 式流量計により 100 cc/min に調節し、瓦斯壓は U 字壓力計を用いて測定した。

(vi) 反應及び加熱裝置

反應管は透明石英管を用い上下に移動し得るコイルにより 35 KW 高周波電氣爐で熔解した。

12) 的場幸雄：鐵鋼，20 (1935)，837，21 (1936) 875。

(v) 瓦斯分析装置

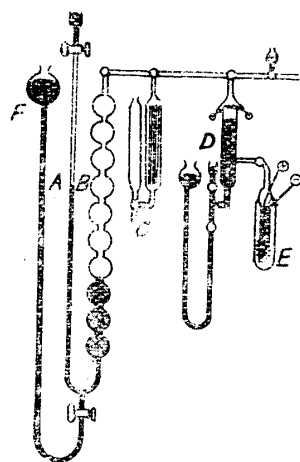


Fig 2 Gas Analysis Apparatus.

略圖を Fig 2 に示す. A は壓力を読む壓力枝管, B は計量枝管で水銀を用いて各球の容積を 0.01 cc 迄精密に検定し各球毎に標線を付してある. C は KOH (1:1) を入れた吸収ピペット, D は白金フィラメントを有する燃焼ピペット, E は添加酸素を發生させる電解槽である. 尚水準球 F は精密な上下微動装置により上下し壓力枝管の水銀柱は 1/200 mm の副尺を有するカセットメーターで読む. 又 A, B 管及び瓦斯通路は 5% 硫酸溶液の少量を入れて濕性にして置く. 分析法は恒容法を用いた. 分析法の一例を以下に示す.

計量管 B の一定標線迄トリチェリーの真空にしたときの

壓力枝管 A の水銀柱の読み H_1

試料瓦斯を入れこの標線迄膨脹させたときの読み H_2

故に試料瓦斯の容積 V は

$$V = \frac{H_2 - H_1}{760} \cdot V_{\text{const}} \cdot \frac{t}{273 + t} \quad (1)$$

V_{const} は一定標線迄の容積

CO_2 を吸収させた後再び V_{const} 標線まで膨脹させたときの読み H_3

故に CO_2 以外の瓦斯の容積 $V_{\text{CO}'}$ は

$$V_{\text{CO}'} = \frac{H_3 - H_1}{760} \cdot V_{\text{const}} \cdot \frac{t}{273 + t} \quad (2)$$

故に CO_2 の容積 V_{CO_2} は

$$V_{\text{CO}_2} = V - V_{\text{CO}'} = \frac{H_2 - H_3}{760} \cdot V_{\text{const}} \cdot \frac{t}{273 + t} \quad (3)$$

$$\text{故に } \text{CO}_2\% = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} \times 100$$

同様に CO_2 を吸収後の残余瓦斯を燃焼させた後容積を測り之を KOH 溶液に吸収させた後再びこの容積を知れば試料瓦斯中の CO の割合も測定される. 而して残余瓦斯は N_2 と考えられ 0.8~1.4% 程度であつた. Table 1 に 二, 三の分析結果を示す.

Table 1 Results of Gas Analysis.

Room Temperature	Temperature °C	H_0	H_1	H_2	H_3	H_4	$\text{CO}_2\%$	CO %	Residue % ($\text{N}_2\%$)
	13.5	5.800	51.585	51.405	53.125	8.340	0.39 ₃	98.67 ₁	0.93 ₆
	"	"	51.140	50.960	51.225	6.600	0.39 ₇	98.41 ₁	1.19 ₂
	10.7	5.505	48.325	47.930	49.265	7.405	0.92 ₃	97.73 ₀	1.34 ₂
	"	"	49.040	48.645	51.325	8.720	0.91 ₃	97.84 ₇	1.24 ₀
	18.2	6.050	42.670	42.480	42.760	6.705	0.51 ₉	98.45 ₇	1.02 ₄
	"	"	42.860	42.665	43.880	7.605	0.53 ₀	98.27 ₈	1.19 ₂

尙表中の記號は前記と同一であるが H_3 は燃焼させた後の読み, H_4 は生じた CO_2 を吸収させた後の読みである. 測定中室温の變化が無ければ瓦斯%は壓力の読みのみから計算し得る.

(B) 試 料

使用した純鐵, 白鉄, 珪素鐵の成分を Table 2 に示す.

Table 2 Compositions of Samples (%).

	C	Si	Fe	Mn	Al	Ca	Mg	S	P
Pure iron	0.03	0.04	—	0.04	—	—	—	0.013	0.03
Fe-Si	<0.02	93.2	4.22	0.03	1.55	1.17	tr	—	—
Pig iron	4.30	0.02	—	0.07	—	—	—	0.01	0.03

純鐵は 25 g 熔解し珪素鐵及び白銑を添加して平衡に達する迄の時間の短縮を計つた。珪素鐵、白銑は予想される平衡値を著者の一人及び佐藤氏¹¹⁾ の計算値とし、その約 0.2% 下を目標として添加した。

(C) 熔 解 用 坩 埚

不透明石英管から製作した内径約 18 mm、長さ約 60 mm の石英坩埚を Fig. 3 に示す如く 磁性保護坩埚中に石英粉末にてスタンプし予め 1,000°C で約 30 min 灼熱して揮發分を除去し冷却後使用した。

3. 實 驗 方 法

所望の瓦斯組成を目標に CO, CO₂ を瓦斯溜に貯藏しておく。装置内を真空とし 10⁻⁴ mmHg 程度になれば混合瓦斯を装置内に導き 100 cc/min の割合で連続的に流し瓦斯分析を行う。所望瓦斯組成が得られたならば予め前記の坩埚中で含有酸素除去の目的で予備熔解を終つている純鐵上に適量の珪素鐵及び白銑を添加して反應管に入れ装置に結接し、反應管内を真空にした後瓦斯を導き再び 100 cc/min の割合で流す。次に高周波電氣爐によつて試料を熔解し所要温度で所要時間保持した後電源を絶ち爐を降下して可及的速かに冷却させ再び瓦斯分析を行う。熔解中温度は反應管キャップ上端の板ガラスを通して、補正した光高温計で測定する。凝固後試料中の C は J. E. S. の U 字管秤量による乾式燃焼法により、Si は臨時 J. E. S. の硝酸過鹽素酸法によつて分析する。

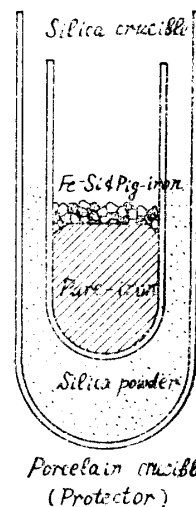


Fig. 3 Crucible.

4. 實 驗 結 果

實驗は 1,500°C, 1,550°C, 1,600°C にて行ひその結果を Table 3 に示す。

この結果より瓦斯分壓の比 $p_{CO_2}/p_{CO_2}^2$, p_{CO_2}/p_{CO_2} と之と平衡する熔鐵中の Si 及び C を兩軸に取り圖示すれば Fig. 4 の如くなる。

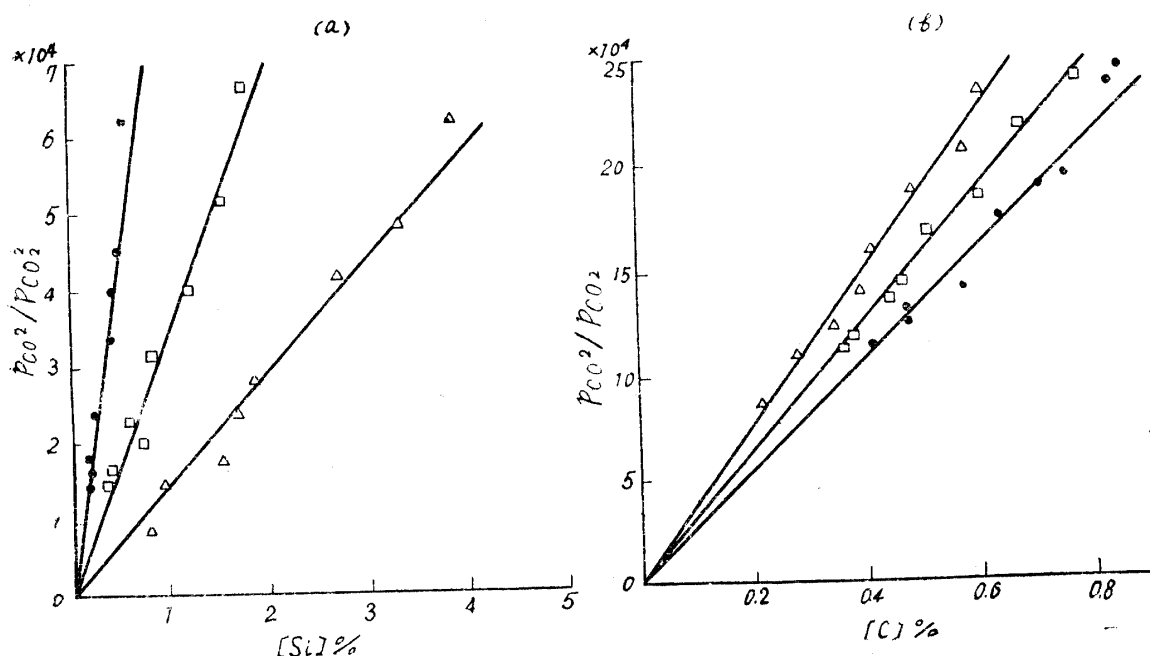


Fig. 4 (a) Relation between $p_{CO_2}/p_{CO_2}^2$ and $[Si]\%$.
(b) Relation between p_{CO_2}/p_{CO_2} and $[C]\%$.

• 1,500°C □ 1,550°C △ 1,600°C

但しここに注意すべきは 1,500°C の測定に於いては後述する如く Si 及び C の低濃度では液相として存在しない範圍があり當然原點に收斂せぬことが予想されるが之を無視した。Fig. 4 に明かな如く Si 約 4%, C 約 0.9% 迄は理想溶液と見做すことが出来、Table 3 に示す

Table 3 Results of Experiments.

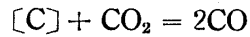
Melting Temperature	Gas Atmospheres Corrected to $\text{CO}\% + \text{CO}_2\% = 100$		Gas Pressures Corrected to $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm.}$		$p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}^2$	$p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$	Holding Time (min)	Initial Condition		Results of Analysis after Experiments		Equilibrium Values		$K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}^2} \cdot \frac{1}{[\text{Si}] \%}$	$K_{\text{C}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}^2} \cdot \frac{1}{[\text{C}] \%}$
	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	p_{CO_2}	p_{CO}				$[\text{Si}] \%$	$[\text{C}] \%$	$[\text{Si}] \%$	$[\text{C}] \%$				
1,500°C	0.74	99.26	0.006,98	0.936,42	17,992	125.6	80	0.06	0.35	0.20	0.47	0.21	0.47	85,676	267.3
							60			0.21	0.47				
							40			—	0.44				
	0.64	99.36	0.006,04	0.937,36	24,093	145.5	60	0.08	0.40	0.23	0.56	0.22	0.58	109,513	250.8
							80			0.22	0.58				
							40			0.20	0.55				
	0.50	99.50	0.004,72	0.938,68	39,601	186.7	80	0.33	0.55	0.43	0.71	0.44	0.71	90,002	262.9
							60			0.46	0.72				
							40			0.43	—				
	0.83	99.17	0.007,83	0.935,57	14,359	111.8	80	0.06	0.32	0.19	0.42	0.19	0.42	75,514	266.2
							60			0.20	0.41				
							40			0.18	0.38				
	0.47	99.53	0.004,43	0.638,96	44,890	189.0	60	0.41	0.58	0.50	0.76	0.51	0.77	88,020	245.5
							80			0.51	0.77				
							40			0.46	0.73				
	0.78	99.22	0.007,36	0.936,04	16,181	119.0	60	0.06	0.34	0.22	0.47	0.22	0.47	93,550	253.3
							80			0.22	0.47				
							40			0.20	—				
	0.54	99.46	0.005,09	0.938,30	33,924	173.0	80	0.31	0.50	0.39	0.64	0.39	0.64	86,985	270.3
							54			0.40	0.61				
	0.38	99.62	0.003,59	0.939,81	68,727	246.0	80	0.67	0.66	0.77	0.84	0.77	0.84	89,256	292.9
							60			0.77	0.83				
	0.40	99.60	0.003,77	0.939,63	62,001	234.2	80	0.48	0.64	0.59	0.82	0.60	0.82	10,3335	285.6
							60			0.60	0.82				
							40			0.59	0.76				

1,550°C	0.50	99.50	0.004,72	0.938,68	39,601	186.7	80	0.90	0.42	1.17	0.59	1.17	0.60	33,847	331.1
	0.70	99.30	0.006,60	0.936,79	20,123	133.0	60	0.40	0.27	1.16	0.60	1.12	0.45	28,342	295.5
							40			0.72	0.53	0.72			
							80			0.86	0.46	0.86			
	0.56	99.44	0.005,28	0.938,11	31,632	166.7	60	0.65	0.38	0.71	0.51	0.87	0.51	36,781	326.9
							80			0.86	0.51	0.86			
							60			0.87	0.51	0.87			
	0.78	99.22	0.007,36	0.936,04	16,181	119.0	80	0.25	0.24	0.37	0.38	0.36	0.38	44,947	313.2
							57			0.36	0.40	0.36			
							80			0.38	0.36	0.38			
	0.81	99.19	0.007,64	0.935,76	14,695	114.6	80	0.20	0.24	0.38	0.36	0.37	0.36	38,671	318.3
							52			0.38	0.37	0.38			
							80			0.59	0.41	0.60			
	0.66	99.34	0.006,23	0.937,17	22,655	141.0	80	0.42	0.30	0.60	0.41	1.79	0.79	36,444	303.8
							57			1.79	0.78	1.51			
							60			1.50	0.68	1.50			
	0.39	99.61	0.003,68	0.939,72	65,234	240.0	80	1.54	0.63	1.79	0.78	1.51	0.67	34,133	317.3
	0.44	99.56	0.004,15	0.939,25	51,199	212.6	72	1.26	0.53	1.51	0.67	1.50	0.67	34,133	317.3
							60								
1,600°C	1.03	99.97	0.009,72	0.933,68	9,233	89.7	100	0.54	0.11	0.64	0.22	0.65	0.22	14,205	407.7
	0.82	99.18	0.007,44	0.935,66	14,629	113.1	70	0.73	0.14	0.62	0.22	0.66	0.19	15,238	403.9
							40			0.87	0.23	0.87			
							20			0.85	0.25	0.85			
	0.64	99.36	0.006,04	0.937,36	24,103	145.5	60	1.50	0.28	0.94	0.27	0.94	0.28	14,697	373.0
							100			1.64	0.39	1.64			
							80			1.65	0.40	1.65			
	0.40	99.60	0.003,77	0.939,63	62,001	234.2	60	3.75	0.52	1.63	0.31	1.63	0.31	15,938	390.3
							40			3.90	0.60	3.89			
							80			3.84	0.58	3.84			
	0.75	99.25	0.007,08	0.936,32	17,512	123.8	43	1.00	0.25	3.89	0.61	3.89	0.61	11,913	353.7
							60			3.84	0.58	3.84			
							80			1.47	0.33	1.47			
	0.59	99.41	0.005,57	0.937,83	28,389	157.9	40	1.64	0.34	1.40	0.35	1.40	0.35	15,101	375.1
							60			1.84	0.41	1.84			
							80			1.93	0.42	1.93			
	0.49	99.51	0.004,63	0.938,77	41,242	190.3	40	2.43	0.42	1.88	0.37	1.88	0.37	15,622	388.4
							80			2.64	0.49	2.64			
							60			2.65	0.49	2.65			
	0.45	99.55	0.004,25	0.939,15	48,944	207.5	40	3.05	0.44	2.64	0.44	2.64	0.44	14,698	364.0
							80			3.32	0.56	3.32			
							60			3.34	0.58	3.34			
							40			3.26	0.54	3.26			

如く各々の測定に就いての平衡恒数を算出し $\log K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}}$, $\log K_{\text{C}}$ を求め之と $1/T$ の相關關係より回歸方程式¹³⁾ を求め, 平衡式 (3), (4) の平衡恒数の溫度函數として次式を得た.



$$\log K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}} = \log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} \cdot \frac{[\text{Si}] \%}{1} = -\frac{25,860}{T} + 9.63 \dots\dots\dots (e)$$



$$\log K_{\text{C}} = \log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{[\text{C}] \%} = -\frac{5,246}{T} + 5.38 \dots\dots\dots (f)$$

$\log K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}}$, $\log K_{\text{C}}$ の各々と $1/T$ を兩軸にとり (e), (f) 式の關係を圖示すれば Fig. 5 の如くで, 圖には比較のため從來の測定値及び計算値をも示してある.

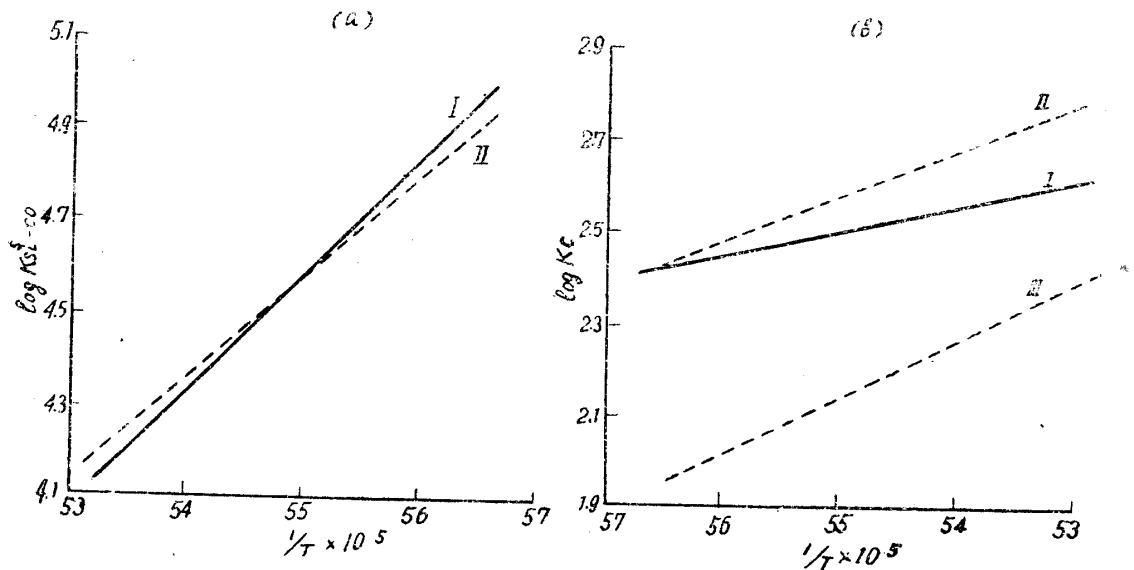


Fig. 5 (a) Relation between $\log K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}}$ and $1/T$. (I) Values observed by the authors. (II) Values calculated by Matoba and Sato.
(b) Relation between $\log K_{\text{C}}$ and $1/T$. (I) Values observed by authors. (II) Values observed by Matoba. (III) Values observed by Sibata and Tajiri.

又 (e), (f) 式より算出した平衡恒数を用い各溫度に於ける熔鐵中の Si, C 及び瓦斯相の CO_2 の濃度を算出した結果を Table 4 に示す. この表より熔鐵中の Si と C を横軸にとり各溫度に於ける Si, C, 瓦斯相の CO_2 の關係を圖示すれば Fig. 6 の如くなる.

Table 4 Relation between $[\text{Si}]$ and $[\text{C}]$.

$\text{CO}_2\%$	$p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}^2$	$p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$	1,500°C		1,550°C		1,600°C	
			$K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}}$	K_{C}	$K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}}$	K_{C}	$K_{\text{Si-CO}}^{\text{S}}$	K_{C}
			0.0000112	265	0.0000282	320	0.0000673	381
			$[\text{Si}]\%$	$[\text{C}]\%$	$[\text{Si}]\%$	$[\text{C}]\%$	$[\text{Si}]\%$	$[\text{C}]\%$
1.0	9,801	98.01	0.110	0.369	0.276	0.306	0.661	0.257
0.8	15,376	123.00	0.173	0.480	0.434	0.384	1.037	0.323
0.6	27,445	164.67	0.308	0.621	0.774	0.514	1.851	0.432
0.5	39,601	198.00	0.445	0.747	1.117	0.619	2.671	0.520
0.4	62,001	248.00	0.695	0.936	1.749	0.775	4.182	0.651
0.3	110,445	331.33	1.240	1.250	3.115	1.035	7.449	0.870

13) 統計科學研究會：統計數値表 (1942), 9.

5. 熔鐵中の珪素と炭素の關係

Fig. 6 より明かな如く瓦斯相の CO₂ の濃度が減少すれば熔鐵中の Si, C 共に増加し温度の高い程 C の増加に對し Si の増加の割合が著しい。然るに本系を考察するに當つては熔鐵中の Si, C の濃度如何によつては液相として存在しない範圍がある爲 Fe-Si-C 系状態圖との關係を考慮せねばならぬ。著者の一人及び佐藤氏¹⁴⁾ は Wüst 及び Peterson,¹⁴⁾ Gonterman,¹⁵⁾ 本多, 村上,¹⁶⁾ Hanneman 及び Jass¹⁷⁾ 氏等の研究を基とし最も妥當と思はれる本系の状態圖を作成した。この状態圖に Fig. 6 の熔鐵中の Si, C の關係圖を組合せ固相範圍を除去すれば Fig. 7 が得られる。

Fig. 7 は SiO₂ 飽和鑛滓下の $p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$ に於ける熔鐵中の Si, C, 瓦斯相の組成の變化を示すものである。以下著者の一人及び佐藤氏が先に行つた考察を紹介することとする。

熔鐵中に C が未飽和の中は一變系曲線 lm として示され Fig. 7 の融體範圍の各曲線はこの關係を示すもので瓦斯相の CO₂ が減少する程高 Si, 高 C の熔鐵が得られる。又同一瓦斯組成の下では温度上昇する程高 Si, 低 C の熔鐵が得られることは明かである。一定温度に於いて CO% 増加する程 lm 線に沿つて熔鐵中の Si, C 共に増加し lm 線が C-初晶面と交はる m に示される點に達すれば C は飽和値に達し固體 C と平衡を保ち、この場合温度及壓力一定とすれば自由度は零となる。
m₁ m₂ … 等に於いては熔鐵組成も瓦斯組成も一定であるが、今この系に純 CO 瓦斯を通ずるか CO 瓦斯を大氣中に發散させる場合には m₁ m₂ … 點の平衡は保持し得ず熔鐵組成は m₁

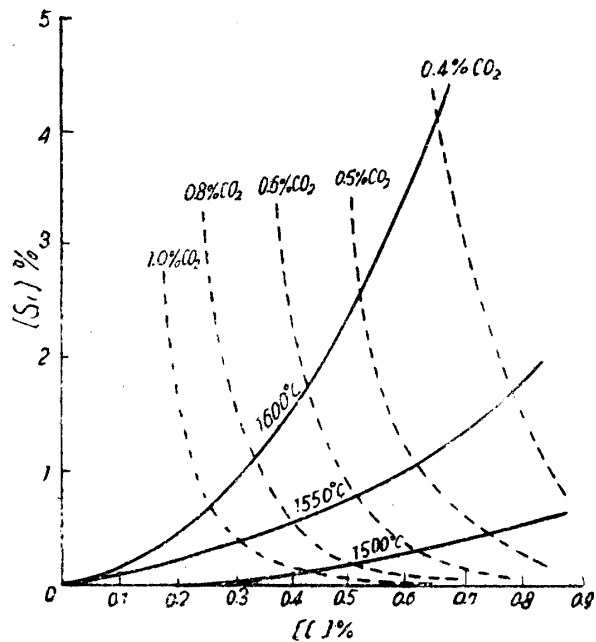


Fig. 6 Relation between [Si] and [C].

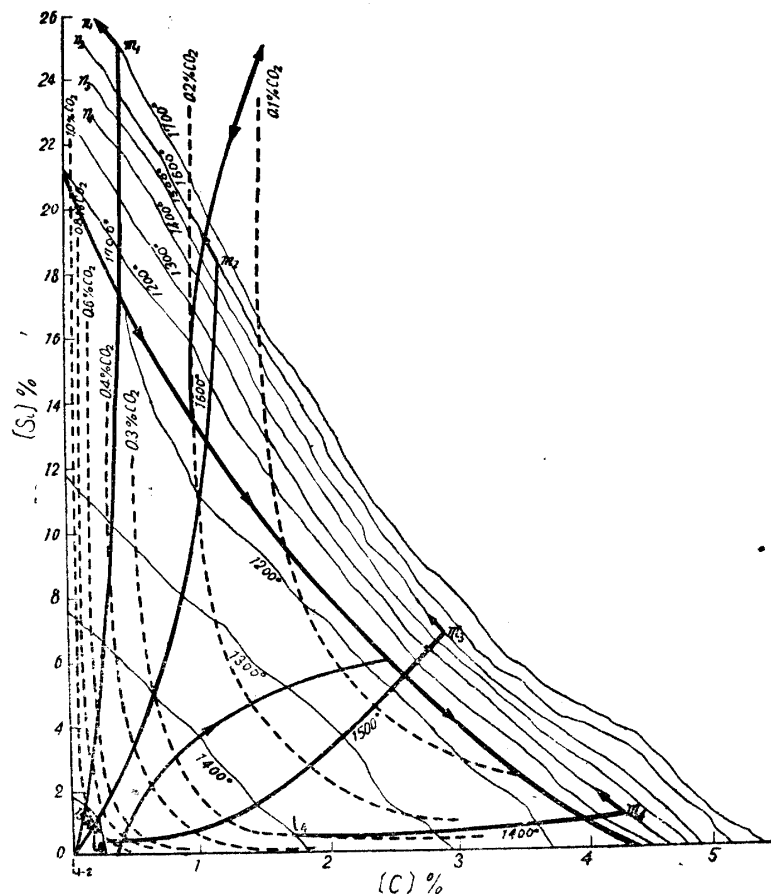


Fig. 7 Relation between [Si] and [C].

14) Wüst, F. and O. Peterson: Metallurgie, 3 (1906), 811.

15) Gonterman, W.: Z. anorg. allgem. Chem. 59 (1908), 373.

16) 本多光太郎, 村上武次郎: 東北理報, 12 (1923/24), 257.

17) Hanneman, H. and H. Jass: 東北理報, 本多記念號 (1936), 793.

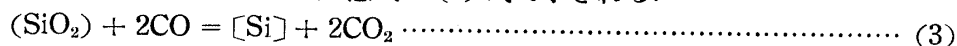
$n_1, m_2, n_2 \dots$ 等の C 初晶面上の等温線を $n_1, n_2 \dots$ 方向に移動し, C は減少し Si は増加し C 及び Si の相反関係を生ずる.

以上は Si, C 共に熔鐵中に於いて高濃度迄常に理想状態にあるとし全濃度範囲に亘り質量作用の法則が適用されるものとして計算したが Si, C の高濃度範囲迄熔鐵は常に理想溶液と考えることは妥當でなく今後の研究を要するところであるが Fig. 7 の傾向は間違ひないものと信ずる.

6. 鑛滓成分の影響

以上の測定及び考察は鑛滓は SiO_2 で飽和しているとして行つたが, 實際の製鉄鑛滓は SiO_2 - Al_2O_3 - CaO の三元鑛滓より成り SiO_2 は未飽和で SiO_2 の活量を 1 と置き得ない. 鑛滓が $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ で稀釋されるにつれ一成分を増す毎に自由度は 1 丈増加し鑛滓が CaO-SiO_2 二元系のときは $F=4$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系のときは $F=5$ となる.

鑛滓が SiO_2 で未飽和の場合には Si の反應式は (3) 式で示される.



平衡恒数は $K_{\text{Si-CO}} = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} \frac{a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2}}$ となる. 但しここで $a_{\text{Si}}, a_{\text{SiO}_2}$ は夫々熔鐵, 鑛滓中の Si, SiO_2 の活量を示す. 前述の如く SiO_2 飽和の場合は

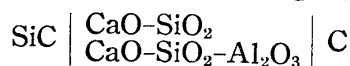
$$K_{\text{Si-CO}}^S = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} \frac{a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2}} \quad \text{となる.}$$

又著者の一人及び大谷氏¹⁸⁾の指摘せる如く熔鐵中の Si は比較的高濃度迄理想状態として存在すると見做される故 a_{Si} は $[\text{Si}] \%$ を以て置換えて差支えなく従つて次の関係がある.

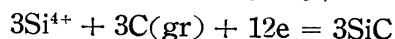
$$[\text{Si}] \% = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}^2} \cdot K_{\text{Si-CO}}^S \cdot a_{\text{SiO}_2} \dots\dots\dots (g)$$

(g) 式に於いて種々の鑛滓に於ける a_{SiO_2} を知ればその時の熔鐵の $[\text{Si}]$ 濃度を求め得る事になる.

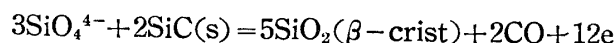
製鉄鑛滓の活量に就いては最近 Chang 及び Derge¹⁹⁾ の研究がある. 即ち



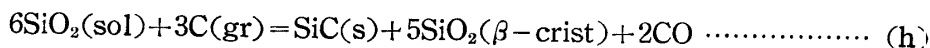
の可逆電池の起電力を測定しそれから $\text{CaO-SiO}_2, \text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 鑛滓中の a_{SiO_2} を求めている. この場合の電池反應は次の如く考えられる. 即ち黒鉛電極に於いては



SiC 電極に於いては



従つて全電池反應としては



従つて次の関係がある.

$$E - E_0 = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{(a_{\text{SiO}_2})^6} \dots\dots\dots (j)$$

ここに $E \dots\dots\dots$ electromotive force

$E_0 \dots\dots\dots$ standard electromotive force

$R \dots\dots\dots$ gas const.

$F \dots\dots\dots$ Faraday's const.

今 $p_{\text{CO}} \doteq 1, n=12$ とすれば

$$E - E_0 = \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SiO}_2} \dots\dots\dots (k)$$

今兩氏の結果より $1,600^\circ\text{C}$ の $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元鑛滓の組成と起電力の数値を用い $1,600^\circ\text{C}$

18) 三本木貢治, 大谷正康: 日本鐵鋼協會昭利 24 年春季講演會發表.

19) Chang, L. C. and G. Derge: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 172 (1947), 90.

の 5% Al₂O₃ を含む β -cristobalite を標準 ($E_0 = 143$ mV) とし (k) 式に依り a_{SiO_2} と鑛滓組成の関係を求めると Table 5 の如くなる。

Table 5 Relation between a_{SiO_2} and CaO/SiO₂ at 1600°C.

a_{SiO_2} E.M.F. mV	Al ₂ O ₃ =0%			Al ₂ O ₃ =5%			Al ₂ O ₃ =10%			Al ₂ O ₃ =15%			Al ₂ O ₃ =20%			Al ₂ O ₃ =25%		
	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂
0.60 125	58	42	0.724	64	31	0.484	57	33	0.579	49	36	0.735	60	20	0.333			
0.50 100	54	46	0.851	61	34	0.557	53	37	0.698	45	40	0.889	58	22	0.379			
0.42 75	53	47	0.886	57	38	0.666	49	41	0.836	43	42	0.977	53	27	0.509	43	32	0.744
0.34 50	51	49	0.961	54	41	0.759	46	44	0.956	39	46	1.179	46	34	0.739	38	37	0.973
0.25 25	48	52	1.082	50	45	0.900	44	46	1.045	38	47	1.237	39	41	1.051	36	39	1.083

これより鑛滓組成と a_{SiO_2} の関係を圖示すれば Fig. 8 の如くなる。Table 5 の a_{SiO_2} の算出の基礎は Chang, Derge 等の起電力の測定値で高温に於ける起電力の正確な測定は現在甚だ困難であり又計算にも多少の假定をなしている故、かくして求めた a_{SiO_2} の値も正確度は低いと思はれるが Fig. 8 は鑛滓組成と a_{SiO_2} の値との間の傾向を示すものと考えられる。

Fig. 8 より Al₂O₃ は鑛滓中に於いて決して中性でなく CaO/SiO₂ が一定でも Al₂O₃ の量に依り a_{SiO_2} は變動することは注目すべきである。

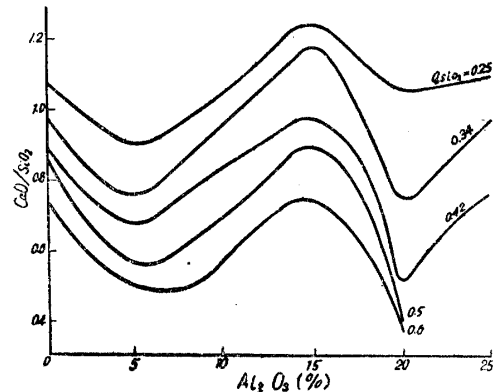
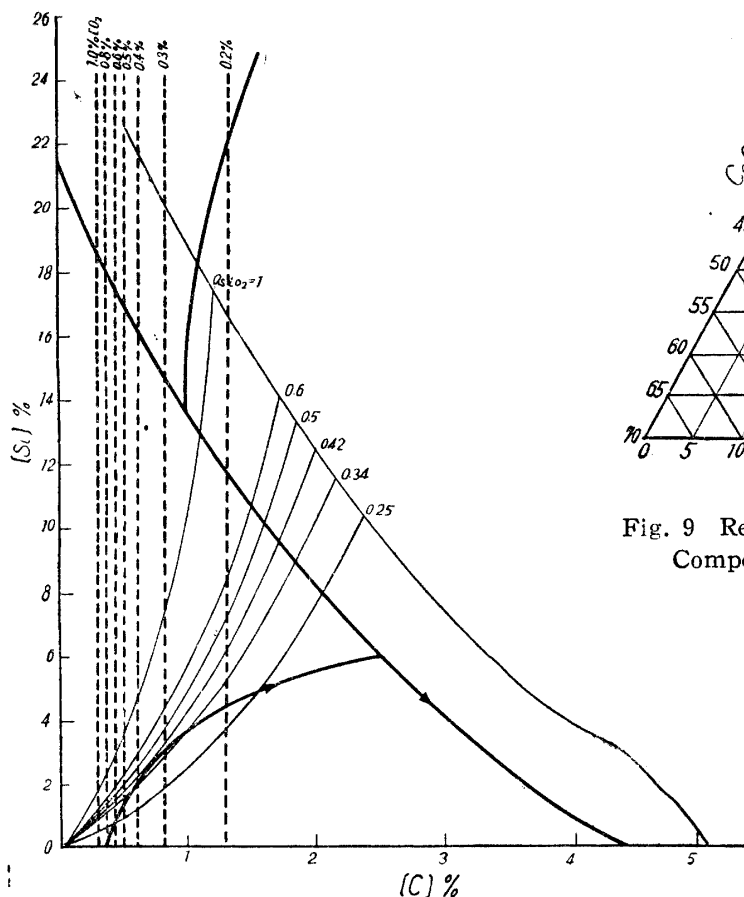
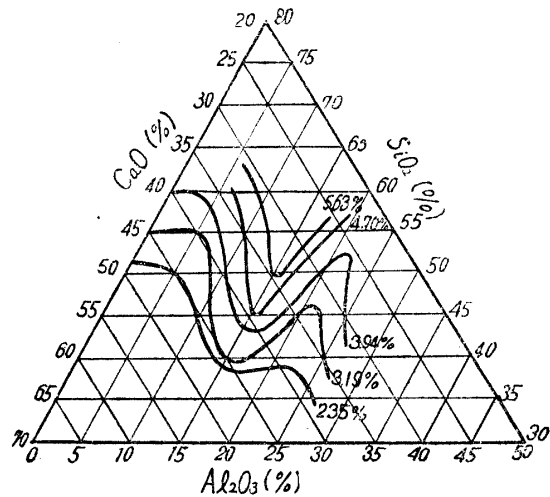
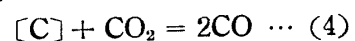
Fig. 8 Relation between a_{SiO_2} and Slag Composition at 1,600°C.Fig. 10 Relation among [Si], [C] and a_{SiO_2} .

Fig. 9 Relation between [Si]%, [C]%, and Slag Composition at 1,600°C.

Fig. 9 は Table 5 の活量値に於ける鑛滓組成と [Si] % の関係を示す。この a_{SiO_2} の値を前記 (g) 式に代入すれば 1,600°C に於ける鑛滓組成と Si 及び瓦斯相の平衡関係を求め得る。次に熔鐵中の C は (4) 式



に依り瓦斯組成のみで平衡が決定し鑛滓成分の影響を受けない。

以上の関係より 1,600°C に於ける αSiO_2 , Si 及び C の関係を求め Fig. 7 同様三元状態圖上に圖示すれば Fig. 10 が得られる。

Fig. 10 より鑛滓の αSiO_2 減少するにつれ CO/CO_2 一定に於いては Si は減少し C は鑛滓成分の影響を受けぬことが理解される, 勿論 Fig. 10 も Fig. 7 同様熔鐵は Si, C の高濃度迄常に理想溶液として計算したもので大體の傾向を示すに過ぎない。

7. 結 言

著者等は熔鐵中の Si, C 及び固體 SiO_2 と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合瓦斯間の平衡関係を 1,500~1,600°C の温度範圍にて實測し更に Chang 及び Derge の活量の値を引用し鑛滓が $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 三元系より成る場合の平衡関係を推察した。本測定に於ては熔鐵組成は 4% Si 0.9% C 以下にあり, これと平衡する瓦斯中の CO_2 は最少 0.3% に達した。この程度の Si, C 含量では熔鐵は理想溶液よりの偏倚は少く一應熔鐵は理想溶液として取扱つても大なる誤差はないと考えられる。

勿論熔鐵は Si, C の高濃度迄常に理想溶液の性質を示めずとは限らず寧ろ示めさぬと考えるのが妥當で Smith²⁰⁾ は γ 鐵と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合瓦斯及び CH_4-H_2 混合瓦斯間の滲炭平衡を研究し γ 鐵中で C は負の偏移を示めし温度上昇につれ偏移の度合が益々大となると云う注目すべき報告を發表して居り, 更に Marshall と Chipman²¹⁾ は 1,540°C, 1~20 atm の下で次の反應の平衡関係を實測し,



C 濃度増加する程活量係数 r_c が増加する結果を示めじている。併し 1% C 迄は $r_c \approx 1$ で大きな変化はない。

更に熔鐵中の Si の活量に就いては Chipman²²⁾ が Fe-Si 二元系状態圖の液相線を用い適當な假定をなして Si 濃度の増加と共に活量係数 r_{Si} の増加することを指摘している。

これ等の測定及び計算結果は熔鐵は Si 及び C の増加するにつれ理想溶液よりの偏移は大となることを示めすが, 著者等の測定範圍にては偏移の度合小さく明瞭な傾向を示めさぬ。又以上の測定では熔鐵は Si 或は C 以外に O を含有し Si 及び C の活量は嚴密には O の影響を受けている筈で熔鐵中に Si 及び C を同時に含有する場合は又單獨に存在する場合と異なる活量を呈する筈である。

著者等の測定に於ては瓦斯分析は微量オルザット分析装置を使用し, その精度は 0.3% CO_2 位が限度と考えられ Si 及び C の更に高濃度に於ける平衡関係は實測し得なかつた。これ等の點は目下測定法を改良し研究中である。

欄筆するに當り本研究遂行中終始熱心な協力を受けた井川克己, 大石實兩工學士に謝意を表する。

又研究費の一部は文部省科學研究費並びに日本學術振興會第 54 小委員會に受けたことを附記し 夫々謝意を表する。

20) Smith, R. P. : J. Amer. Chem. Soc. 68 (1946), 1163.

21) Marshall, S. and J. Chipman : Trans. Amer. Soc. Met., 30 (1942), 693.

22) Chipman, J. : Phy. Chem. of Process Metallurgy, Faraday Soc. (1948), 39.